

## Хромато-масс-спектрометрический анализ германа высокой чистоты

**В.А. Крылов<sup>1, 2\*</sup>, О.Ю. Чернова<sup>1</sup>, А.Ю. Созин<sup>1</sup>, А.Д. Зорин<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ФГБУН Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Десятых Российской академии наук, 603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, ул. Тропинина, 49

<sup>2</sup>Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, химический факультет, 603950, Российская Федерация, Нижний Новгород, просп. Гагарина, 23

\*Адрес для переписки: Крылов Валентин Алексеевич, e-mail: k658995@mail.ru

Поступила в редакцию 18 ноября 2014 г., после исправления – 30 января 2015 г.

Изучена возможность применения капиллярных адсорбционных колонок в сочетании с масс-спектрометрическим детектированием для определения содержания примесей в высокочистом германе. Исследовано влияние количества основного вещества на определение примесей. Увеличение количества дозируемого германа приводит к значительному уширению пиков примесей, расположенных на тыле его хроматографической полосы, и ограничивает снижение пределов их обнаружения. Исследован примесный состав германа. Определены примеси постоянных газов, углеводородов  $C_1-C_9$ , фтор-, хлорсодержащих и ароматических углеводородов, эфиров, сероводорода, гомологов германа, алкилпроизводных германа, хлоргермана. Примеси углеводородов  $C_6-C_9$ , тригермана, этилгермана и ряда хлор-, фторсодержащих углеводородов определены впервые. Содержание отдельных примесей в германе высокой чистоты составляет  $1.2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-6}$  % об. Пределы обнаружения примесей составляют  $5 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-8}$  % об. Достигнутые пределы обнаружения находятся на уровне лучших известных из литературы, а для ряда примесей ниже в 2–5000 раз. Правильность анализа подтверждена методом варьирования величины пробы и сравнением с результатами независимого газохроматографического анализа.

**Ключевые слова:** хромато-масс-спектрометрия; герман; примеси; предел обнаружения; правильность.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2015, vol. 19, no. 1, pp. 45-51.

DOI: 10.15826/analitika.2015.19.1.010

## Gas chromatographic-mass spectrometric analysis of high purity germane

**V.A. Krylov<sup>1, 2\*</sup>, O.Iu. Chernova<sup>1</sup>, A.Iu. Sozin<sup>1</sup>, A.D. Zorin<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>G.G. Devyatykh Institute of Chemistry of High-Purity Substances of the Russian Academy of Sciences, Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, ul. Tropinina, 49

<sup>2</sup>N.I. Lobachevsky Nizhny Novgorod State University, Chemical Department, Russian Federation, 603950, Nizhny Novgorod, prosp. Gagarina, 23

\*Corresponding author: Valentin A. Krylov, E-mail: k658995@mail.ru

Submitted 18 November 2014, received in revised form 30 January 2015

The use of capillary adsorption columns in combination with mass spectrometric detection for determining the content of impurities in high-purity germane has been studied. The influence of the amount of the main substance on the separation and determination of impurities was investigated. Increase in the number of dosed germane leads to the substantial broadening of the peaks of impurities located at the end of its chromatographic band and limits the lowering of their limits of detection. The impurity composition of germane has been investigated. The impurities of permanent gases, hydrocarbons  $C_1-C_9$ , fluorine-, chlorine-containing and aromatic hydrocarbons, esters, hydrogen sulfide, homologs of germane, alkyl-derivatives of germane, and chlorogermane have been determined. It is for the first time that the impurities of  $C_6-C_9$  hydrocarbons, trigermane, ethyl germane and a number of chlorine- and fluorine-containing hydrocarbons have been discovered. The content of the individual impurities in high-purity germane was  $1.2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-6}$  % vol. The achieved limits

of detection correspond to the best results available in the literature and for a number of substances they are by 2-5000 times less. The accuracy of the analysis has been proven by the method of varying the sample volume and by comparison with the results of the independent gas-chromatographic analysis.

**Keywords:** gas chromatography–mass spectrometry, germane, impurities, detection limit, trueness

## Введение

Для изготовления оптических элементов ИК-диапазона, детекторов ядерного излучения, тонкопленочных структур, фотоэлектрических преобразователей требуется германий высокой степени чистоты [1-3]. Эффективным методом получения высокочистого германия является термическое разложение германа. Наиболее вероятным источником примесей в германии является исходный герман.

В литературе имеются сведения по определению в германе молекулярных примесей методами газовой хроматографии (ГХ), масс-спектрометрии и ИК-спектроскопии [1, 4-12]. Наибольшей чувствительностью определения обладает метод ГХ [7-13]. Характерной особенностью газохроматографического анализа являлась разработка методик определения отдельных групп примесей с применением различных детекторов. В работе [7] с использованием детектора по теплопроводности примеси гомологов германа, гермоксанов и хлоргерманов определяли на уровне  $2 \cdot 10^{-3}$ – $1 \cdot 10^{-4}$  % об. Постоянные газы и диоксид углерода регистрировали гелиевым ионизационным, гелиевым разрядным и сенсibilизированным электрозахватным детекторами с пределами обнаружения  $2 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-7}$  % об. [7, 8, 10, 12]. В [7, 11] углеводороды  $C_1$ – $C_4$  на уровне  $4 \cdot 10^{-5}$ – $2 \cdot 10^{-6}$  % об. определяли пламенно-ионизационным детектором. В [9] летучие неорганические гидриды регистрировали пламенно-фотометрическим детектором с пределами обнаружения  $6.4 \cdot 10^{-4}$ – $7.5 \cdot 10^{-7}$  % об.

Перспективным методом анализа германа является хромато-масс-спектрометрия (ХМС). Ранее этим методом идентифицированы примеси 44 веществ, среди которых постоянные газы, предельные и непредельные углеводороды  $C_1$ – $C_9$ , фтор-, хлорсодержащие и ароматические углеводороды, эфиры, сероводород, гомологи германа, алкилпроизводные германа, хлоргерман [14]. Сведения по количественному определению большинства обнаруженных примесей отсутствуют.

Целью данной работы являлась разработка количественного определения примесей в германе высокой чистоты хромато-масс-спектрометрическим методом.

## Экспериментальная часть

В работе анализировали герман, полученный по реакции восстановления тетрахлорида германия боргидридом натрия [15]. Исследовали герман, очищенный низкотемпературной ректификацией – “ректификат”, и его фракции, обогащенные выше- (“легкая” фракция) и нижекипящими (“тяжелая” фракция) примесями.

Анализ образцов выполняли с помощью хромато-масс-спектрометра Agilent 6890/MSD 5973N с использованием капиллярной колонки GS-GasPro 60 м × 0.32 мм с модифицированным силикагелем и колонки с сорбентом политриметилсилилпропином 25 м × 0.26 мм × 0.25 мкм [16]. Схема аналитической установки и условия анализа подробно описаны в работах [14, 17]. В качестве газа-носителя использовали гелий марки 70 (ТУ 0271-001-45905715-02).

Количественное определение примесей проводили в режиме селективного ионного детектирования (SIM). Использовали метод абсолютной градуировки по площадям пиков. Градуировочные смеси готовили на газосмесительной установке в калиброванных ампулах из молибденового стекла и в баллонах из нержавеющей стали марки 12X18H10T (объемом 200–300 см<sup>3</sup>) объемно-манометрическим методом. Газом-разбавителем служил гелий марки 60. В качестве исходных веществ использовали:  $H-C_5H_{12}$  (6-09-3661-74);  $H-C_6H_{14}$  (ГОСТ 2631-003-05807999-98);  $H-C_7H_{16}$  (ГОСТ 25828-83);  $H-C_8H_{18}$  (ТУ 6-09-3748-74);  $H-C_9H_{20}$  (Merck);  $C_6H_6$  (ГОСТ 9572-93);  $C_6H_5CH_3$  (ГОСТ 14710-78);  $H_2S$  (синтезирован в ИХВВ РАН);  $CHCl_3$  (ТУ 6-09-4263-76);  $1,2-C_2H_4Cl_2$  (ГОСТ 1942-86);  $C_2HCl_3$  (ГОСТ 9976-94);  $1,1,2-C_2H_3Cl_3$  (ТУ 6-01-1130);  $CH_2Cl_2$  (ТУ 6-09-3435-86); *цис*- $1,2-C_2H_2Cl_2$  (ТУ 6-09-2901-78);  $1,1,2-C_2F_3Cl_3$  (ГОСТ 23844-81);  $C_2Cl_4$  (ТУ 6-09-956-86);  $C_2H_5Cl$  (ГОСТ 2769-92);  $(C_2H_5)_2O$  (ГОСТ 6262-79); аттестованную поверочную газовую смесь (ТУ 6-16-2956-92), содержащую  $CH_4$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ , *i*- $C_4H_{10}$ , *n*- $C_4H_{10}$ ,  $N_2$ ,  $Ar$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  с концентрациями  $(1.0-5.4) \cdot 10^{-3}$  % об.

Для уменьшения числа операций разбавления использовали промежуточный калиброванный сосуд объемом 0.5 мл. Концентрацию первоначальной смеси  $C_i$  в ампуле или баллоне рассчитывали по уравнению

$$C_i = \frac{P_i V_{K_i}}{V_A p_{cm}} 100\%,$$

где  $V_K$  и  $V_A$  – емкость калиброванного сосуда и ампулы (мл),  $p_i$  и  $p_{cm}$  – парциальное давление примесного компонента и смеси (атм), соответственно.

Парциальное давление компонента смеси  $p_i$  рассчитывали по уравнению

$$p_i = \frac{p_{cm} C_i}{100\%}.$$

Давление измеряли вакуумметром ВТИ класса точности 0.6. Были приготовлены градуировочные смеси в диапазоне парциальных давлений  $10^{-7}$ – $10^{-3}$  атм. ( $10^{-5}$ – $10^{-1}$  % об.). Погрешность их приготовления не превышала 7 % отн.

Таблица 1

Концентрации примесей в различных образцах германа и пределы их обнаружения  $C_{\min}$ 

Примесь	$m/z$	$C$ , % об.			$C_{\min}$ , % об.	
		“Легкая” фракция	“Тяжелая” фракция	“Ректификат”	Наши данные	Литературные данные
$N_2$	28	$(1.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	$(2.2 \pm 0.6) \cdot 10^{-5}$	$(8.2 \pm 0.8) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-5}$ [10]
$O_2$	32	$(3.9 \pm 0.4) \times 10^{-3}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$ [10]
Ar	40	$(1.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-1}$	$(9 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$(1.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-6}$ [10]
$CO_2$	44	$(7.2 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-7}$ [8]
$CH_4$	15	$(5 \pm 1) \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$< 1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-6}$ [8]
$C_2H_4$	27	$(5.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$< 6 \cdot 10^{-6}$	$< 6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$ [11]
$C_3H_6$	41	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$(6.5 \pm 0.8) \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$ [11]
$C_3H_8$	29	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(3.7 \pm 0.6) \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$ [11]
<i>i</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	43	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$ [11]
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	43	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$(8 \pm 2) \cdot 10^{-6}$	$< 2 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-5}$ [11]
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	43	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$(1.1 \pm 0.2) \cdot 10^{-4}$	$< 5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—
<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	57	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$(4 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$7 \cdot 10^{-7}$	—
<i>n</i> -C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	43	$< 9 \cdot 10^{-7}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$< 9 \cdot 10^{-7}$	$9 \cdot 10^{-7}$	—
2-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	43	$< 1 \cdot 10^{-6*}$	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-6*}$	$< 1 \cdot 10^{-6*}$	$1 \cdot 10^{-6*}$	—
3-CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>13</sub>	43	$< 1 \cdot 10^{-6*}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6*}$	$< 1 \cdot 10^{-6*}$	$1 \cdot 10^{-6*}$	—
<i>n</i> -C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	43	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-6}$	$< 7 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—
<i>n</i> -C <sub>9</sub> H <sub>20</sub>	43	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-6}$	—
C <sub>8</sub> H <sub>6</sub>	78	$< 5 \cdot 10^{-8}$	$(1.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-8}$	$5 \cdot 10^{-8}$	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	91	$< 4 \cdot 10^{-8}$	$(5.5 \pm 0.6) \cdot 10^{-4}$	$< 4 \cdot 10^{-8}$	$4 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-4}$ [7]
CHCl <sub>3</sub>	83	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$(3.5 \pm 0.4) \cdot 10^{-5}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-4}$ [7]
1,2-C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	62	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$(1.6 \pm 0.3) \cdot 10^{-5}$	$< 2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	—
C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	130	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-7}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	—
1,1,2-C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	97	$< 6 \cdot 10^{-7}$	$(1.1 \pm 0.1) \cdot 10^{-5}$	$< 6 \cdot 10^{-7}$	$6 \cdot 10^{-7}$	—
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$(2.8 \pm 0.3) \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$ [7]
1,2-C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>2</sub> H	67	$< 8 \cdot 10^{-7*}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-6*}$	$< 8 \cdot 10^{-7*}$	$8 \cdot 10^{-7*}$	—
1,1,2-C <sub>2</sub> F <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	151	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	—
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	166	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$(7 \pm 2) \cdot 10^{-7}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	—
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	64	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$(5.6 \pm 0.8) \cdot 10^{-6}$	$< 5 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-7}$	—
Ge <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	148	$(5 \pm 2) \cdot 10^{-4*}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-2*}$	$(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-3*}$	$6 \cdot 10^{-7*}$	$6 \cdot 10^{-5}$ [6]
Ge <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	148	$(9 \pm 4) \cdot 10^{-7*}$	$(9 \pm 4) \cdot 10^{-5*}$	$(2 \pm 1) \cdot 10^{-6*}$	$3 \cdot 10^{-7*}$	—
CH <sub>3</sub> GeH <sub>3</sub>	89	$< 4 \cdot 10^{-6*}$	$(4 \pm 2) \cdot 10^{-4*}$	$< 4 \cdot 10^{-6*}$	$4 \cdot 10^{-6*}$	$3 \cdot 10^{-4}$ [7]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> GeH <sub>3</sub>	74	$< 8 \cdot 10^{-7*}$	$(1.5 \pm 0.5) \cdot 10^{-5*}$	$< 8 \cdot 10^{-7*}$	$8 \cdot 10^{-7*}$	$2 \cdot 10^{-4}$ [7]
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Ge <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	148	$< 9 \cdot 10^{-7*}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-5*}$	$< 9 \cdot 10^{-7*}$	$9 \cdot 10^{-7*}$	—
GeH <sub>3</sub> Cl	97	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$(1.1 \pm 0.4) \cdot 10^{-2*}$	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$2 \cdot 10^{-6*}$	$3 \cdot 10^{-5}$ [6]
H <sub>2</sub> S	34	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$(1.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-6}$	$< 4 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-7}$	$6.9 \cdot 10^{-6}$ [9]
2-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> (OCH <sub>3</sub> )	59	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$(1.2 \pm 0.5) \cdot 10^{-5*}$	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$2 \cdot 10^{-6*}$	—
CH <sub>3</sub> C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	43	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$(3 \pm 1) \cdot 10^{-4*}$	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$2 \cdot 10^{-6*}$	—
CH <sub>3</sub> C(O)OCH <sub>3</sub>	43	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$(7 \pm 3) \cdot 10^{-4*}$	$< 2 \cdot 10^{-6*}$	$2 \cdot 10^{-6*}$	—
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	31	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$(4.8 \pm 0.7) \cdot 10^{-4}$	$< 1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-4}$ [7]

Примечание: \* – рассчитаны через полные сечения ионизации [18,19].

Количественное определение примесей проводили по регистрации их ионов, характеризующимся максимальным соотношением сигнал/шум. Значения  $m/z$  ионов приведены в табл. 1.

Концентрацию примесей в образцах германа  $C_i$  находили по уравнению

$$C_i = \frac{p_i}{p_{\text{GeH}_4}} 100\%,$$

где  $p_{\text{GeH}_4}$  – давление пробы германа.

Концентрации примесей, для которых отсутствовали образцы сравнения (2-метилгексан, 3-метилгексан, 1,2-дихлор-1,1,2-трифторэтан, соединения германия, эфиры), определяли через связь коэффициентов чувствительности детектирования с полным сечением ионизации [18, 19].

Пределы обнаружения примесей по парциальному давлению  $p_{\min}$  рассчитывали для режима SIM по утроенному стандартному отклонению сигнала контрольного опыта

$$p_{\min} = \frac{3S}{A},$$

где:  $S$  (единиц счёта) – стандартное отклонение аналитического сигнала контрольного опыта,  $A$  (единиц счёта/атм) – коэффициент чувствительности детектора к определяемому веществу (определяли по градуировочным зависимостям). Стандартное отклонение сигнала контрольного опыта рассчитывали по колебаниям площади пика, относящегося к времени выхода определяемой примеси

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (B_i - \bar{B})^2}{n-1}},$$

где:  $B_i$  (единиц счёта) – единичное значение площади пика примеси;  $\bar{B}$  (единиц счёта) – среднее значение площади пика примеси;  $n$  – число измерений.

Пределы обнаружения примесей по концентрации  $C_{\min}$  рассчитывали из соотношения  $p_{\min}$  и максимального давления анализируемого газа в системе  $p_{\max} = 1.0$  атм:

$$C_{\min} = \frac{p_{\min}}{p_{\max}} 100\%.$$

Правильность результатов определения подтверждали методом варьирования величины пробы и сопоставлением с результатами газохроматографического анализа [20]. Для этого сравнивали модуль разности средних значений результатов  $|\bar{C}_1 - \bar{C}_2|$  с максимальной погрешностью этой разности  $\varepsilon$ . Максимальную погрешность разности  $\varepsilon$  рассчитывали по формуле

$$\varepsilon = t_{p,f} S_{\text{взв}} \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}},$$

где  $t_{p,f}$  – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности  $P = 0.95$  и числа степеней свободы  $f = n_1 + n_2 - 2$ .

Средневзвешенное стандартных отклонений  $S_{\text{взв}}$  рассчитывали по формуле

$$S_{\text{взв}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}.$$

## Результаты и их обсуждение

Исследовано влияние количества основного компонента – германа на определение примесей. На рис. 1 приведен хроматографический пик германа. Видно, что тыльная часть (задний фронт) пика весьма размыта. Это характерно для газодсорбционной хроматографии и связано с проявлением выпуклой изотермы распределения в области высоких концентраций хроматографируемых веществ [21]. Размытый тыл пика основного компонента негативным образом влияет на определение элюирующихся после него примесей. При

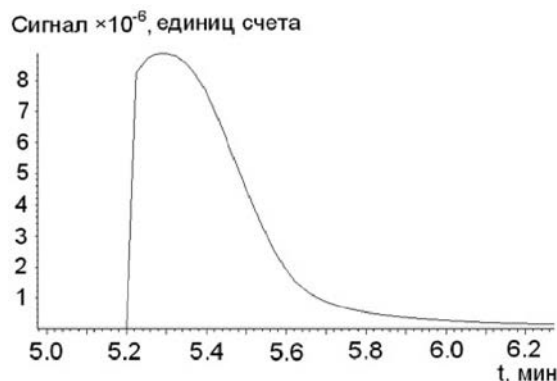


Рис. 1. Хроматограмма германа. Пик основного компонента. Колонка GS-GasPro 60 м × 0.32 мм. Температура колонки 30 °С. Скорость газа-носителя 30 см/с

увеличении давления германа в системе напуска от 0.1 до 1.0 атм. происходит значительное уширение пиков  $\text{CO}_2$  (относительное время удерживания 1.06) и  $\text{C}_2\text{H}_4$  (относительное время удерживания 1.33). Время удерживания примесей рассчитано относительно основного компонента – германа. Соответствующее уменьшение удельной эффективности колонки для  $\text{CO}_2$  составляет от 740 до 120 тт/м (тт – теоретических тарелок), а для  $\text{C}_2\text{H}_4$  – от 710 до 130 тт/м. Увеличение ширины пиков  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  ограничивает снижение пределов обнаружения этих соединений повышением давления пробы в системе дозирования. Причиной уширения является дополнительное удерживание фронта пиков примесей  $\text{CO}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_4$  размытым тылом хроматографической полосы сорбированного германа. Для примесей с относительными временами удерживания 2.12 ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) и более эффективность колонки от величины пробы практически не зависит и пределы обнаружения веществ уменьшаются с ростом давления германа в системе дозирования. Хроматограмма примесей в германе, полученная при давлении его в системе ввода 1.0 атм., приведена на рис. 2.

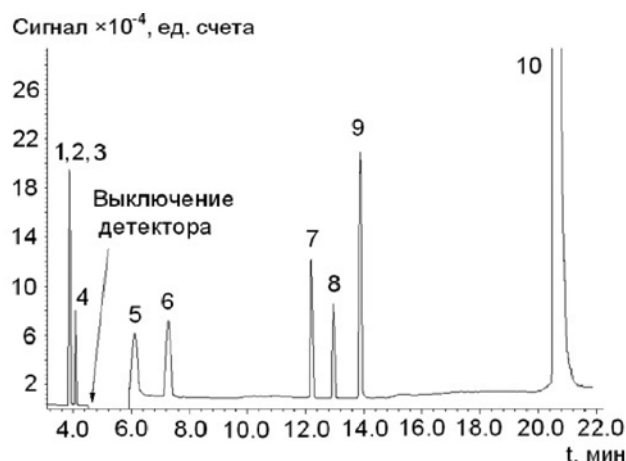
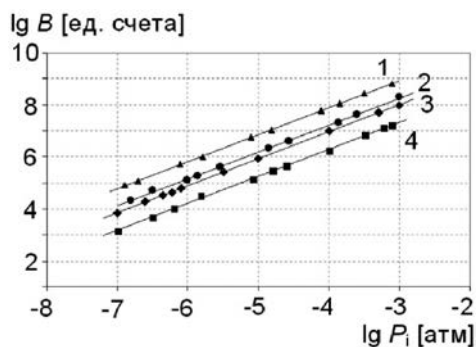


Рис. 2. Хроматограмма примесей в германе. Колонка GS-GasPro 60 м × 0.32 мм, режим селективного ионного детектирования.  $T_{\text{нач}} = 30$  °С (8 минут), далее программирование со скоростью 10 °С/мин, до температуры  $T_{\text{кон}} = 100$  °С. 1 –  $\text{N}_2$ , 2 –  $\text{O}_2$ , 3 –  $\text{Ar}$ , 4 –  $\text{CH}_4$ , 5 –  $\text{CO}_2$ , 6 –  $\text{C}_2\text{H}_4$ , 7 –  $\text{C}_3\text{H}_8$ , 8 –  $\text{H}_2\text{S}$ , 9 –  $\text{CH}_3\text{GeH}_3$ , 10 –  $\text{Ge}_2\text{H}_6$





**Рис. 3.** Зависимость площади хроматографического пика от парциального давления примеси.  $C_6H_6$  (1),  $CH_2Cl_2$  (2),  $Ar$  (3),  $C_3H_8$  (4). Уравнения регрессии: (1)  $\lg B = 1.0432 \lg P_i + 12.081$ ,  $R^2 = 0.991$ ; (2)  $\lg B = 1.0374 \lg P_i + 11.363$ ,  $R^2 = 0.996$ ; (3)  $\lg B = 1.0424 \lg P_i + 11.145$ ,  $R^2 = 0.993$ ; (4)  $\lg B = 1.0354 \lg P_i + 10.426$ ,  $R^2 = 0.998$

На рис. 3 представлены примеры градуировочных зависимостей для примесей  $C_6H_6$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $Ar$  и  $C_3H_8$ . Видно, что полученные зависимости линейны. С использованием полученных градуировочных зависимостей определены пределы обнаружения примесей (табл. 1), рассчитанные для максимального давления германа 1.0 атм. Они составили  $5 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-8}$  % об. Из таблицы видно, что для примесей  $Ar$ ,  $N_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $i-C_4H_{10}$ ,  $C_6H_6$ ,  $C_6H_5CH_3$ ,  $CHCl_3$ ,  $CH_2Cl_2$ ,  $(C_2H_5)_2O$ ,  $H_2S$ ,  $Ge_2H_6$ ,  $GeH_3Cl$ ,  $GeH_3Cl$  и  $GeH_3C_2H_5$  они ниже известных из литературы в 2 ( $N_2$ ) – 5000 ( $C_6H_5CH_3$ ) раз. Для примесей углеводородов  $C_6$ – $C_9$ , тригермана, этилдигермана и ряда хлор-, фторсодержащих углеводородов пределы обнаружения определены впервые. Относительно высокие пределы обнаружения примесей  $CO_2$  и  $C_2H_4$ , как отмечено выше, связаны с влиянием основного компонента – германа.

В табл. 1 также приведены результаты анализа германа, очищенного ректификацией, и фракций германа, выделенных из верхней (“легкая”) и нижней (“тяжелая”) частей ректификационной колонны. Видно, что во всех образцах присутствуют примеси азота, кислорода и аргона. Высокое содержание аргона связано с тем, что аргон являлся промывочным газом колонны. Азот и кислород могут проникать в системы очистки и перегрузки германа через полимерные уплотняющие материалы за счет

диффузии [22]. Во всех образцах обнаружены также дигерман и тригерман. Эти вещества являются продуктами разложения германа и могут образовываться в кубе ректификационной колонны, имеющем наиболее высокую температуру. Содержание остальных примесей в очищенном германе находится ниже пределов их обнаружения. В “легкой” фракции кроме азота, кислорода и аргона концентрируются нижекипящие примеси метана, этилена, а также диоксида углерода. Концентрирование диоксида углерода в “легкой” фракции подтверждено также в работе [6] и объяснено положительным отклонением от закона Рауля. Содержание этих примесей находится на уровне  $10^{-1}$ – $7 \cdot 10^{-4}$  % об. В “тяжелой” фракции концентрируются вышекипящие примеси углеводородов  $C_3$ – $C_9$ , фтор-, хлорсодержащих углеводородов и ароматических соединений, эфиров, сероводорода, гомологов германа, алкилпроизводных германа, хлоргермана. Примеси хлорорганических и органических соединений могут переходить из веществ, использованных для получения германа. Их содержание в концентрате составляет  $10^{-4}$ – $10^{-7}$  % об. В наибольшем количестве в концентрате присутствует примесь  $GeH_3Cl$ , которая представляет собой продукт неполного восстановления  $GeCl_4$ . Содержание хлоргермана в концентрате составляет  $1.1 \cdot 10^{-2}$  % об. Сходимость результатов определения примесей для концентраций на порядок больших пределов обнаружения характеризуется относительным стандартным отклонением, не превышающим 0.2.

Подтверждения правильности анализа германа проведено методом варьирования величины пробы и сравнением с результатами независимого газохроматографического анализа. Результаты подтверждения правильности варьированием величины пробы представлены в табл. 2. Видно, что изменение давления германа в системе дозирования в 2 раза не приводит к статистически значимым различиям. В табл. 3 приведено сравнение ХМС и ГХ определения примесей. Видно, что различие в результатах определения не превышает максимальную погрешность этой разницы  $\varepsilon$ . Косвенным подтверждением правильности полученных результатов является соответствие накопления примесей

**Таблица 2**

Подтверждение правильности анализа германа методом варьирования величины пробы ( $P = 0.95$ ,  $n_1 = n_2 = 5$ )

Примесь	$P = 1.0$ атм.		$P = 0.5$ атм.		$S_{\text{взв}}$ , % об.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 $ , % об.	$\varepsilon$ , % об.
	$\bar{C}_1$ , % об.	$S_1$ , % об.	$\bar{C}_2$ , % об.	$S_2$ , % об.			
$O_2$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$9.2 \cdot 10^{-5}$	$8.3 \cdot 10^{-6}$	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$0.8 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$
$n-C_4H_{10}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-5}$	$7.2 \cdot 10^{-5}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-5}$	$2.3 \cdot 10^{-5}$
$C_6H_5CH_3$	$6 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$CH_2Cl_2$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$1.4 \cdot 10^{-5}$	$2.2 \cdot 10^{-6}$	$2.0 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$
$Ge_2H_6$	$1.3 \cdot 10^{-3}$	$0.5 \cdot 10^{-3}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$0.6 \cdot 10^{-3}$	$0.2 \cdot 10^{-3}$	$0.9 \cdot 10^{-3}$
$GeH_3Cl$	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$1.6 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$0.2 \cdot 10^{-4}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
$H_2S$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$2.1 \cdot 10^{-6}$	$9.0 \cdot 10^{-6}$	$1.6 \cdot 10^{-5}$	$1.8 \cdot 10^{-6}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$	$2.7 \cdot 10^{-6}$
$(C_2H_5)_2O$	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$	$5.3 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-4}$

Таблица 3

Подтверждение правильности анализа германа сравнением результатов ХМС и ГХ определения ( $P = 0.95$ ,  $n_1 = n_2 = 3$ ).

Примесь	ХМС		ГХ		$S_{\text{эв}},$ % об.	$ \bar{C}_1 - \bar{C}_2 ,$ % об.	$\varepsilon,$ % об.
	$\bar{C}_1,$ % об.	$S_1,$ % об.	$\bar{C}_2,$ % об.	$S_2,$ % об.			
$\text{CH}_4$	$5.0 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	$6.1 \cdot 10^{-5}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-5}$	$5.6 \cdot 10^{-5}$
$\text{C}_2\text{H}_4$	$5.7 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$6.2 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$0.4 \cdot 10^{-4}$	$0.5 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-5}$

в паровой или жидкой фазах летучести этих примесей. Таким образом, систематические погрешности определения статистически незначимы по сравнению со случайными.

## Заключение

Исследован примесный состав высокочистого германа методом хромато-масс-спектрометрического анализа. Определены примеси постоянных газов, углеводородов  $\text{C}_1$ – $\text{C}_9$ , фтор-, хлорсодержащих и ароматических углеводородов, эфиров, сероводорода, гомологов германа, алкилпроизводных германа, хлоргермана. Достигнуты пределы обнаружения примесей  $5 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-8}$  % об. Содержание отдельных примесей в германе высокой чистоты составляет  $1.2 \cdot 10^{-3}$ – $2 \cdot 10^{-6}$  % об. Правильность определения примесей подтверждена методом варьирования величины пробы и сравнением с результатами независимого газохроматографического анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

- Девятых Г.Г., Зорин А.Д. Летучие неорганические гидриды особой чистоты. М.: Наука, 1974. 206 с.
- Computational chemistry predictions of kinetics and major reaction pathways for germane gas-phase reactions / H. Simka [et al.] // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 2646–2654.
- Киреев С.М. Результаты эксперимента по регистрации солнечных нейтрино Ga-Ge детектором с позиции химии высокочистых веществ // Перспективные материалы. 2008. Вып. 6. С. 82–85.
- ИК-спектрометр на перестраиваемых диодных лазерах для молекулярного анализа высокочистых летучих веществ / Г.Г. Девятых [и др.] // Высокочистые вещества. 1990. № 6. С. 106–114.
- Кривцун В.М. Измерение малых концентраций  $\text{PH}_3$  в  $\text{GeH}_4$  с помощью спектрометра на перестраиваемых диодных лазерах // Журнал прикладной спектроскопии. 1985. Т. 63. С. 571–576.
- Изучение примесного состава изотопно-обогащенного германа методом ИК-Фурье-спектроскопии высокого разрешения / П.Г. Сенников [и др.] // Перспективные материалы. 2011. Вып. 10. С. 93–98.
- [Электронный ресурс]: <http://www.praxair.com> / сайт фирмы "Praxair" (дата обращения 20.05.2014).
- Газохроматографическое определение примесей метана, водорода, оксида и диоксида углерода в высокочистом моногермане с использованием селективной сенсibilизации электронного захвата / А.Е. Ежелева [и др.] // Высокочистые вещества. 1989. № 4. С. 231–235.
- Ежелева А.Е., Снопатин Г.Е., Малыгина Л.С. Применение пламенно-фотометрического детектора при хро-

матографическом анализе летучих неорганических гидридов особой чистоты // Журн. аналит. химии. 1979. Т. 34, № 12. С. 2308–2311.

10. Криогенный метод концентрирования примесей водорода, аргона, кислорода и азота при их газохроматографическом определении в летучих неорганических гидридах / В.А. Крылов [и др.] // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56, № 11. С. 1137–1143.

11. Хроматографический анализ силана и германа на содержание органических примесей / А.Д. Зорин [и др.] // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25, № 10. С. 389–391.

12. Газохроматографическое определение содержания примесей постоянных газов, метана, моно- и диоксида углерода в моногермане особой чистоты / В.М. Воротынцев [и др.] // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65, № 6. С. 648–653.

13. Николаева Л.Г., Агафонов И.Л. Возможности определения примесей в летучих неорганических веществах особой чистоты методами масс-спектрометрии и газовой хроматографии // Получение и анализ веществ особой чистоты: под ред. Г.Г. Девятых. М.: Наука, 1978. С. 168–174.

14. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Идентификация примесей в моногермане высокой чистоты методом хромато-масс-спектрометрии // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 7. С. 11–15.

15. Жигач А.Ф., Стасиневич Д.С. Химия гидридов. Л.: Химия, 1969. 676 с.

16. Берёзкин В.Г., Королёв А.А., Хотимский В.С. Политриметилсилилпропин как адсорбент в капиллярной газовой хроматографии // Докл. АН. 2000. Т. 370. С. 200–204.

17. Крылов В.А., Чернова О.Ю., Созин А.Ю. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация примесей в изотопно-обогащённом силане // Масс-спектрометрия. 2007. № 4. С. 125–130.

18. Хроматомасс-спектрометрическое определение примесей в изотопно-обогащённом силане высокой чистоты / В.А. Крылов [и др.] // Масс-спектрометрия. 2008. Т. 4. С. 225–233.

19. Fitch W.L. Calculation of relative Electron Impact Total Ionization Cross Sections for Organic Molecules // Anal. Chem. 1983. V. 55, P. 832–835.

20. Чарыков А.К. Математическая обработка результатов химического анализа. Методы обнаружения и оценки ошибок. Л.: Химия, 1984. 168 с.

21. Яшин Я.И., Яшин Е.Я., Яшин А.Я. Газовая хроматография. М.: Транслит, 2009. 528 с.

22. Влияние газопроницаемости политетрафторэтилена на правильность газохроматографического определения постоянных газов в высокочистых летучих веществах / Г.Г. Девятых [и др.] // Высокочистые вещества. 1988. № 6. С. 173–177.

## REFERENCES

1. Devyatykh G.G., Zorin A.D. *Letuchie neorganicheskie gidridy osoboi chistoty* [Volatile inorganic hydrides of high purity]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 206 p. (in Russian).
2. Simka H., Hierlemann M., Utz M., Jensen K.F. Computational chemistry predictions of kinetics and major reaction pathways for germane gas-phase reactions // J. Electrochem. Soc., 1996, vol. 143, pp. 2646-2654.
3. Kireev S.M. [The results of the experiment to detect solar neutrinos Ga-Ge detector from the position of High-Purity Substances]. *Perspektivnye materialy* [Advanced Materials], 2008, no. 6, pp. 82-85 (in Russian).
4. Devyatykh G.G., Zasavitskii I.I., Il'in V.M., Maksimov G.A., Nadezhinskii A.I., Solov'ev Yu.A., Khorshev V.A., Schapin S.M. [IR- spectrometer tunable diode lasers for molecular analysis of high-purity volatile substances]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1990, no. 6, pp. 106-114 (in Russian).
5. Krivtsun V.M. [Measurement of low concentrations of PH<sub>3</sub> in GeH<sub>4</sub> spectrometer on tunable diode lasers]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 1985, no. 63, pp. 571-576 (in Russian).
6. Sennikov P.G., Kosheleva I.A., Bulanov A.D., Adamchik S.A., Ignatov S.K. [The study of the impurity composition of isotopically enriched germane by FTIR spectroscopy high-resolution]. *Perspektivnye materialy* [Advanced Materials], 2011, no. 10, pp. 93-98 (in Russian).
7. Sait firmy "Praxair" [the site of the firm "Praxair"]. Available at: <http://www.praxair.com> (accessed 20 September 2014).
8. Ezheleva A.E., Baturina N.M., Krylov V.A., Chernyatin A.K. [Gas chromatographic determination of impurities of methane, hydrogen, carbon monoxide and dioxide in high purity monogermane selective sensibilization using an electron capture]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1989, no. 4, pp. 231-235 (in Russian).
9. Ezheleva A.E., Snopatin G.E., Malygina L.S. [The use of a flame photometric detector in the chromatographic analysis of volatile inorganic hydrides of high purity]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1979, no.12, pp. 2308-2311 (in Russian).
10. Krylov V.A., Krasotskii S.G., Malyshev V.M., Salganskii Yu.M. Cryogenic Preconcentration of Hydrogen, Argon, Oxygen, and Nitrogen in the Gas Chromatographic Determination of Their Impurities in Volatile Inorganic Hydrides. *Journal of analytical chemistry*, 2001, no. 11, pp. 996-1001.
11. Zorin A.D., Frolov I.A., Karabanov N.T., Kedyarkin V.M., Balabanov V.V., Kuznetsova T.S., Gur'yanov A.N. [Chromatographic analysis of silane and germane to the content of organic impurities]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of analytical chemistry], 1970, no. 10, pp. 389-391 (in Russian).
12. Vorotyntsev V.M., Mochalov G.M., Suvorov S.S., Shishkin A.O. Gas-chromatographic determination of the impurity composition of permanent gases, methane, carbon monoxide, and carbon dioxide in high-purity monogermane. *Journal of analytical chemistry*, 2010, no. 6, pp. 634-639. DOI: 10.1134/S1061934810060146.
13. Nikolaeva L.G., Agafonov I.L. [The possibility of determining the volatile impurities in the inorganic substances high-purity by mass spectrometry and gas chromatography]. *Po-luchenie i analiz veshchestv osoboi chistoty* [Preparation and analysis of high purity materials], Moscow, Nauka Publ., 1974. pp. 168-174 (in Russian).
14. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [Identification of impurities in high purity monogermane by gas chromatography-mass spectrometry]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Materials diagnostics], 2012, no. 7, pp. 11-15 (in Russian).
15. Zhigach A.F., Stasinevich D.S. *Khimiya gidridov* [Chemistry of hydrides]. Leningrad, Chemistry Publ., 1969. 676 p. (in Russian).
16. Berezkin V.G., Korolev A.A., Khotimskii V.S. [Politrimethylsililpropin as adsorbent in capillary gas chromatography]. *Doklady akademii nauk* [Reports of the academy of sciences], 2000, no. 370, pp. 200-204 (in Russian).
17. Krylov V.A., Chernova O.Yu., Sozin A.Yu. [Gas chromatography-mass-spectrometric identification of impurities in isotopically enriched silane]. *Mass spektrometriya* [Mass Spectrometry], 2007, no. 4, pp. 125-130 (in Russian).
18. Krylov V.A., Sozin A.Yu., Zorin V.A., Berezkin V.G., Krylov A.V. [Chromatography-mass spectrometric determination of impurities in isotopically enriched high-purity silane]. *Mass-spektrometriya* [Mass Spectrometry], 2008, no. 4, pp. 225-233 (in Russian).
19. Fitch W.L. Calculation of relative electron impact total ionization cross sections for organic molecules // Anal. Chem., 1983, vol. 55, pp. 832-835.
20. Charykov A.K. *Matematicheskaya obrabotka rezul'tatov khimicheskogo analiza. Metody obnaruzheniya i otsenki oshibok* [Mathematical processing of results of chemical analysis. Methods of detecting and measuring errors]. Leningrad, Chemistry Publ., 1984. 168 p. (in Russian).
21. Yashin Ya.I., Yashin E.Ya., Yashin A.Ya. *Gazovaya khromatografiya* [Gas chromatography]. Moscow, TransLit Publ., 2009. 528 p. (in Russian).
22. Devyatykh G.G., Krylov V.A., Krasotskii S.G., Sarkisov A.V., Baturina N.M., Kolesnikov A.N., Yan'kov S.V. [The influence of permeability polytetrafluoroethylene upon gas chromatographic determination of permanent gases in high-purity volatile substances]. *Vysokochistye veshchestva* [High-Purity Substances], 1988, no. 6, pp. 173-177 (in Russian).